

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-139504  
 (43)Date of publication of application : 13.06.1991

(51)Int.Cl.

C08F 4/64  
 // C07F 7/00  
 C07F 7/28  
 C08F 10/00  
 C08F 36/00  
 C08F 38/00

(21)Application number : 02-242861

(71)Applicant : DOW CHEM CO:THE

(22)Date of filing : 14.09.1990

(72)Inventor : STEVENS JAMES C  
NEITHAMER DAVID R

(30)Priority

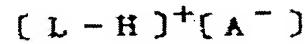
Priority number : 89 407169  
90 547728Priority date : 14.09.1989  
03.07.1990Priority country : US  
US

## (54) METAL COMPLEX COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a metal complex compd. being useful as a highly active polymn. catalyst by bringing a monocyclopentadienyl deriv., of a specified metal into contact with a salt of a Bronsted acid and a salt consisting of a noncoordinated compatible anion in an inert protonic solvent.

CONSTITUTION: The first ingredient corresponding to formula I [wherein Cp is  $\eta^5$ -cyclopentadienyl being covalent-bonded with M; M is a metal of III-X groups or a lanthanoid series bonded to a (substd.) cyclopentadienyl by  $\eta^5$  bonding style; X is a hydride, halo, alkyl, aryl, etc., a part selected from neutral Lewis base ligands with up to 20 non-hydrogen atoms or X with Cp forms a metal-contg. ring together with M and up to 20 non-hydrogen atoms; n is 1 or 2] and the second ingredient corresponding to formula II (wherein L is a neutral Lewis base; A<sup>-</sup> is a non-coordinated compatible anion of a salt of Bronsted acid) are brought into contact with each other in an inert non-protonic solvent to obtain a (substd.) monocyclopentadienyl metal complex compd. of formula III (wherein Cp, M, n and A<sup>-</sup> are described above).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

- the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-139504

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	⑩公開 平成3年(1991)6月13日
C 08 F 4/64	M F A	8016-4 J	
// C 07 F 7/00	A	8018-4 H	
7/28	F	8018-4 H	
C 08 F 10/00	M F G	7167-4 J	
36/00			
38/00	M P R	8416-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全11頁)

⑪発明の名称 金属錯体化合物、その製造法および使用法

⑪特 願 平2-242861

⑪出 願 平2(1990)9月14日

優先権主張 ⑪1989年9月14日 ⑪米国(US)⑪407169

⑪1990年7月3日 ⑪米国(US)⑪547728

⑪発明者 ジエームス シー ス アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミドランド ジヨーテーブンス ジタウン ドライブ 2704

⑪発明者 デビッド アール ネ アメリカ合衆国カリフォルニア州 94521 コンコード イザマー クレイトン ロード 5255 アパートメント 190

⑪出願人 ザ ダウ ケミカル アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミドランド アボット ロード ダウ センター 2030 カンパニー

⑪代理人 弁理士 齊藤 武彦 外1名

## 明細書

シロキシ、およびそれらの組合せ、および20個までの非

## 1. [発明の名称]

金属錯体化合物、その製造法および使用法

水素原子をもつ中性ルイス塩基リガンドからえらばれた部

## 2. [特許請求の範囲]

## 1. 次式



〔式中、 $C_p$ は任意に置換分を介してMに共有結合する、  
单一の $\eta^1$ -シクロヘンタジエニルまたは $\eta^5$ -置換シクロヘンタジエニル基であり；  
Mは該シクロヘンタジエニルまたは置換シクロヘンタジ

分であり；あるいは任意に1つのXは $C_p$ と一緒になつて

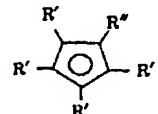
Mと20個までの非水素原子との金属含有環を形成し；

nはMの原子価に応じて1または2であり；そして

 $A^-$ はブレンステッド酸塩の非配位性の相溶性アニオン

である〕

に相当するモノシクロヘンタジエニルまたは置換モノシクロヘンタジエニル金属錯体含有化合物。

2.  $C_p$ が式

エニル基に $\eta^5$ 結合様式で結合する周期律表の第3～10族(グループ)またはランタノイド系列の金属であり；  
Xはそれぞれの場合にハイドライドであるか又は20個

までの非水素原子をもつ、ハロ、アルキル、アリール、シ

リル、ジャーミル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、

ルキル、アルコキシ、アリールオキシ、シリル基およびそ

までの非水素原子をもつ、ハロ、アルキル、アリール、シ  
リル、アルコキシ、アリールオキシ、シリル基およびそ

〔R'はそれぞれの場合に水素であるか又は20個までの非

水素原子をもつ、ハロゲン、アルキル、アリール、ハロア

ルキル、アルコキシ、アリールオキシ、シリル基およびそ

これらの組合せからえらばれた部分であり；あるいは2個またはそれ以上のR<sup>2</sup>基は一緒になつて組合環系を形成し；

R<sup>2</sup>はR'であるか又はMに共有結合する式-Z-Y-

(Zは酸素、ホウ素、または元素の周期律表の第1~4族の1員を含む2価の部分であり；Yは窒素、リン、酸素または硫黄を含む、該金属に共有結合する結合基であり；あるいは任意にZとYは一緒になつて組合環系を形成する)の基である】

に相当する請求項1記載の化合物。

3. R<sup>2</sup>が-(ER<sub>2</sub>)<sub>p</sub>  
Y'-R''

(Eはそれぞれの場合に炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり；pは1~4の整数であり；Y'は窒素またはリンであり；R''はそれぞれの場合に10個までの炭素またはケイ素原子をもつアルキル、アリール、シリルまたはそれら

又は20個までの非水素原子をもつ、アルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基およびそれらの組合せからえらばれた部分であり；R''はC<sub>1~10</sub>アルキルまたはC<sub>6~10</sub>アリールであるか、あるいは2個またはそれ以上のR<sup>2</sup>基または1個またはそれ以上のR<sup>2</sup>基とR''は一緒になつて30個までの非水素原子の組合環系を形成し；

Xはそれぞれの場合にハロまたは20個までの炭素のアルキル、アリール、アルコキシ、またはアリールオキシ基であり；nは1または2であり；そしてA<sup>-</sup>はブレンステッド酸塩の非配位性の相溶性アニオンである】

に相当する請求項5記載の化合物。

7. XがC<sub>1~4</sub>アルキルまたはアルコキシである請求項1~6のいづれか1項記載の化合物。

8. nが2である請求項1~7のいづれか1項記載の化合

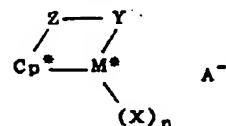
の組合せ(たとえばアルカリル、アラルキル、シリルアルキルなど)である】

である請求項2記載の化合物。

4. R<sup>2</sup>およびR''がメチルである請求項2記載の化合物。

5. Mがチタンまたはジルコニウムである請求項1~4のいづれか1項記載の化合物。

6. 式



[Mはジルコニウムまたはチタンであり；Cp<sup>2</sup>はMにガ<sup>3</sup>結合様式で結合したシクロヘンタジエニルまたは置換シクロヘンタジエニル基であり；ZはSiR<sub>3</sub><sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>、SiR<sub>2</sub><sup>2</sup>、CR<sub>2</sub><sup>2</sup>CR<sub>1</sub><sup>2</sup>、CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>、CR<sup>2</sup>SiR<sub>1</sub><sup>2</sup>、またはGeR<sub>3</sub><sup>2</sup>であり；Yは式-N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>または-P(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>であり；上記式中、R<sup>2</sup>はそれぞれの場合に水素であるか

物。

9. Aがテトラキス・ベンタフルオロエニルボレートである請求項1~8のいづれか1項記載の化合物。

10. C<sub>p</sub>MX<sub>n+1</sub> (Cp、M、Xおよびnは請求項1に定義したとおりである)に相当する第1成分を式[L-H]<sup>+</sup>[A<sup>-</sup>] (Lは中性ルイス塩基であり、A<sup>-</sup>は請求項1に定義したとおりである)に相当する第2成分と不活性非プロトン性溶媒中で接触させることを含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物の製造法。

11. 第2成分が式[L-H]<sup>+</sup>[BQ<sub>4</sub><sup>-</sup>] (Lは中性ルイス塩基であり；Qはそれぞれの場合に独立に20個までの炭素のハイドライド、ジアルキルアミド、ハライド、アルコキサイド、アリールオキサイド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルおよび有機メタロイドからえらばれる；ただしQハライドは1個以下である)に相当する請求項1

記載の方法。

12. Qがそれぞれの場合にペンタフルオロフェニルである請求項1記載の方法。

13. 第1成分がペンタメチルシクロペンタジエニルナタニジアルコキサイドまたはペンタメチルシクロペンタジエニルチタンジアルキル(ただし該アルコキサイド基または該アルキル基上には1~4個の炭素が存在する)であり、第2成分がトリアルキルアンモニウムトラキス・ペンタフルオロフェニルポレートである請求項1記載の方法。

14. 請求項1~9のいづれか1項記載の化合物を付加重合用触媒として使用する方法。

15. 1種またはそれ以上の付加重合性モノマーを付加重合条件下で配位重合触媒と接触させることによつてポリマーを製造する付加重合法において、該触媒が請求項1~9のいづれか1項記載の化合物であることを特徴とする方法。

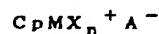
ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物が記載されている。このEP特許はこのような錯体がオレフィン重合触媒として有利に使用される事実を開示している。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上記の従来技術に記載されている触媒の有用性にもかかわらず、付加重合用の更に効率で有用な触媒を製造することが望ましい。本発明はこの課題を解決するものであり、重合触媒として高度に活性であり且つ広範囲の種類のモノマーおよびモノマー混合物の重合を望ましく可能にするある種の改良された金属錯体含有化合物を提供するものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

上記の課題を解決するための手段として、本発明によれば、次式



16. 該モノマーがオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性化合物である請求項1~5記載の方法。

17. エチレンを均質重合させるか又はエチレンをC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>アルフアオレフィンと共重合させる請求項1~6記載の方法。

18. 触媒をその場で生成させる請求項1~17のいづれか1項記載の方法。

#### 〔発明の詳細な説明〕

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は触媒として有用な組成物、これらの触媒の製造法およびこれらの触媒して付加重合性モノマーを重合させる方法に関する。

##### 〔従来の技術〕

EP-A-0277004にはビス(シクロペンタジエニル)金属錯体を非配位性の相溶性アニオンを含むブレンステッド酸の塩と反応させることによつて製造した若干の

〔式中、C<sub>p</sub>は任意に置換分を介してMに共有結合する、单一の $\eta^5$ -シクロペンタジエニルまたは $\eta^5$ -置換シクロペンタジエニル基であり；

Mは該シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基に $\eta^5$ 結合様式で結合する周期律表の第3~第10族(グループ)またはランタナイト系列の金属であり；Xはそれぞれの場合にハイドライドであるか又は20個までの非水素原子をもつ、ハロ、アルキル、アリール、シリル、ジアミル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、シロキシ、およびそれらの組合せ(たとえばハロアルキル、ハロアリール、ハロシリル、アルカリール、アラルキル、シリルアルキル、アリールオキシアルキル、アルコキシアリル、アミノアルキル、アミドアリールなど)、および20個までの非水素原子をもつ中性ルイス塩基リガンドからえらばれた部分であり；あるいは任意に1つのXはC<sub>p</sub>

と一箇になつてMを含む金属性有環を形成し：

$n$  は M の原子価に応じて 1 または 2 であり；そして  
 $\Lambda^-$  はブレンステッド酸塩の非配位性の相溶性アニオン  
[ある]

に相当するモノシクロペンタジエニルまたは置換モノシクロペンタジエニル脂肪鎖体含有化合物が今や提供される。

このような化合物は配位型重合法に使用して型成形、フィルム、シート、押し出し発泡およびその他の用途に使用されるポリマーを製造するのに有用である。これらの化合物はまた水素化反応、接触クラッキングおよびその他の工業プロセスに使用することもできる。

本発明の化合物は次の (a) 成分および (b) 成分を不活性  
非プロトン性溶媒中で混合し、そして所望ならば生成物を  
回収することによつて製造することができる。

(a) 第2成分(以下に述べる)のカチオンと結合する少

ループ)はすべては族の書号付けに J U P A C 系を使用するこの元素の周期表中に示される族をいう。

ここに使用する「非配位性の相溶性アニオン」とはモノシクロペンタジエニルまたは置換モノシクロペンタジエニル基含有カチオンに配位していないか、あるいは該カチオンに強く配位しているにすぎずそれによつて中性ルイス塩基によつて十分に置換され易さを残しているアニオンをいう。非配位性の相溶性アニオンは特に、本発明の触媒系において電荷均衡性アニオンとして働くときそのアニオン性の置換分または断片を該カチオンに移動させず、それによつて中性の4個のメタローセンおよび中性の金属副生物を生成する相溶性アニオンをいう。「相溶性アニオン」とは始めに生成した錯体が分解するとき中性に変化せず、錯体の解離の所望の結合またはその他の用途を妨害しないアニオンである。

なくとも 1 棒の置換分を含む、且つその原子価より 1 つ少ない配位数を通常もつカチオンを形成しうる、元素の周期律表の第 3 ~ 10 族またはランタニド系列の金属のモノ (シクロペンタジエニル) 酸導体である少なくとも 1 棒の

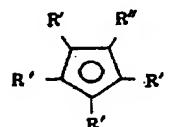
(b) プレンステット酸および非配位性の相溶性アニオン  
から成る塩である少なくとも 1 種の第 2 成分。

更に詳しくは、ブレンステッド酸塩の非配位性の相溶性  
アニオンは電荷をもつ金属またはメタロイドのコアを含む  
单一の配位錯体を構成することができ、このアニオンは高  
高で非求核性である。ここに使用する「メタロイド」なる  
用語は半金属性を示すホウ素、リンなどのような非金属を  
包含する。

ここにいう元素の周期律表とはすべてCRC Press Inc. 1989刊行の元素の周期律表をいう。また族(グ

### 〔光明の頬様〕

本発明により使用するモノシクロペンタジエニルおよび  
前後モノシクロペンタジエニル基は式



[ R ] はそれぞれの場合に水素であるか又は 20 個までの非水素原子をもつ、ハロゲン、アルキル、アリール、ハロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、シリル基またはそれらの組合せからえらばれた部分であり；あるいは 2 個またはそれ以上の R 基は一緒になつて組合環系を形成し；

R'はR'であるか又はMに共有結合する式 -Z-Y-

(Zは酸素、ホウ素、または元素の周期律表の第14族の一員を含む2価の部分であり；Yは窒素、リン、酸素または硫黄を含む、該金属に共有結合する結合基であり；ある

いは任意に Z と Y は一緒になつて結合環系を形成する) の基である】

によつて示される。

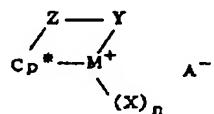
本発明の一態様において R' および R'' はメチルである。

非常に好ましい態様において R'' は  $-(ER''_p)_p$



[ E はそれぞれの場合に炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり; p は 1 ~ 4 の整数であり; Y' は窒素またはリンであり; R'' はそれぞれの場合に 10 個までの炭素またはケイ素原子をもつアルキル、アリール、シリルまたはそれらの組合せ(たとえばアルカリル、アラルキル、シリルアルキルなど)である]である。

本発明による非常に好ましい組成物は式



であり; n は 1 または 2 であり; そして A^- はブレンステッド酸塩の非配位性の相溶性アニオンである]に相当する。

本発明の化合物の製造に使用しうるモノシクロペンタジエニル金属性成分(第一成分)の例はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、ランタンなどの誘導体であるが、これらに限定されない。好ましい成分はチタンまたはジルコニウムの化合物である。好適なモノシクロペンタジエニル金属性化合物の例は、ヒドロカルビル置換モノシクロペンタジエニル金属性化合物、たとえばシクロペンタジエニルジルコニウムトリメチル、シクロペンタジエニルジルコニウムトリエチル、シクロペンタジエニルジルコニウムトリプロピル、シクロペンタジエニルチタントリメチル、シクロペンタジエニルチタントリフエニル、シクロペンタジエニルスカンジウムビス(ロ-トリル)、シクロペンタジエニルスカンジウムビス(ロ-トリル)、シクロペンタジエニル

[ M はジルコニウムまたはチタンであり; Cp^\* は M に  $\eta^6$  結合様式で結合したシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり; Z は SiR\_z^\*, CR\_z^\*, SiR\_z^\* SiR\_z^\*, CR\_z^\* CR\_z^\*, CR\_z^\* = CR^\*, CR\_z^\* SiR\_z^\* または GeR\_z^\* であり; Y は式  $-N(R'')-$  または  $-P(R'')-$  あり; 上記式中、 R' はそれぞれの場合に水素であるか又は 20 個までの非水素原子をもつ、アルキル、アリール、シリル、ハログン化アルキル、ハログン化アリール基およびそれらの組合せからえらばれた部分であり; R'' は  $C_{1-10}$  アルキルまたは  $C_{6-10}$  アリールであるか、あるいは 2 個またはそれ以上の R' または 1 個またはそれ以上の R' と R'' は一緒になつて 30 個までの非水素原子の結合環を形成し;

X はそれぞれの場合にハロまたは 20 個までの炭素のアルキル、アリール、アルコキシ、またはアリールオキシ基

クロム 2,4-ペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニルトリウム・ビス(ビストリメチルシリルメチル)、ペンタメチルシクロペンタジエニルスカンジウム・ビス(ビストリメチルシリルメチル)、ペンタメチルシクロペンタジエニルランタン・ビス(ビストリメチルシリルメチル)など; ヒドロカルビル置換化合物たとえばシクロペンタジエニルチタントリイソプロポキサイド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリフエノキサイドなど; ハロ置換化合物たとえばシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、インデニルチタントリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムクロライド、シクロペンタジエニルトツトリウムジクロライドなど; および置換基の混合物を含む化合物たとえばシクロペンタジエニルチタンイソプロポキサイドジメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムメチルジクロライド、シクロペ

ンタジエニルランタンクロロイソプロポキサイド, (1-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 1,2-エタンジイルジクロライド, (1-ブチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 1,2-エタンジイルチタンジクロライド, (メチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 1,2-エタンジイルジルコニウムジクロライド, (メチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - 1,2-エタンジイルチタンジクロライド, (エチルアミド) (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) - メチレンチタンジクロライド, (1-ブチルアミド) ジベンジル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル, (ベンジルアミド) ジメチル (テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロライド, (フェニルホスファイト) ジメチル (テトラ

メチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなどである。

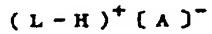
上記リストの最後の項にかけた化合物類はシクロペンタジエニル環の金属原子と置換分との間に共有結合を含む化合物の例である。好ましい置換分は金属原子に $\delta$ 結合する置換分である。このような化合物は対応する金属クロライドを置換シクロペンタジエニル基(たとえばシクロペンタジエニル・アルカンジイル, シクロペンタジエニル・シランアミド, またはシクロペンタジエニル・ホスファイト)のジリチウム塩と混合することによって容易に製造することができる。この反応は通常の合成法を使用して不活性液体(たとえばテトラヒドロフラン,  $C_{5-10}$ アルカン, トルエンなど)中で行なわれる。

本発明の化合物の製造に第2成分として有用な化合物はプロトン供与性のブレンステッド酸のカチオンおよび相溶

性の非配位性アニオンを含む。好ましいアニオンは電荷を有する金属またはメタロイドのコアを含む单一の配位錯体を含むアニオンであり、このアニオンは比較的大きく(嵩高であり)活性触媒種(第3~10族またはランタナイト系列のカチオン)を安定化しうる。これは2成分を混合するときに生成され、そして該アニオンはオレフィン性、ジオレフィン性またはアセチレン性の不飽和基質または他の中性ルイス塩基たとえばエーテル、ニトリルなどによって置換されるほど十分に可動性である。好適な金属としてアルミニウム、金、白金などを包含するが、これらに限定されない。好適なメタロイドとしてホウ素、リン、ケイ素などがあげられるが、これらに限定されない。单一の金属またはメタロイド原子を含む配位錯体から成るアニオンを含有する化合物はもちろん周知であり、そして多くの、特にアニオン部分に单一のホウ素原子を含むそのような化合物

は商業的に入手しうる。この観点から、单一のホウ素原子を含む配位錯体から成るアニオンを含む塩が好ましい。

好ましくは、本発明の触媒の製造に有用な第2成分は次の一般式

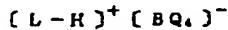


によって表わすことができる。ただし $L$ は中性ルイス塩基であり;  $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり; そして $A$ は相溶性の非配位性アニオンである。

更に好ましくは $A$ は式  $[M^{m+} Q_n]^-$  に相当する。ただし $m$ は1~7の整数であり;  $n$ は2~8の整数であり;  $M$ は元素の周期律表の第5~15族からえらばれた金属またはメタロイドであり;  $Q$ はそれぞれの場合にハイドライドであるか、または20例までの炭素のジアルキルアミド、ハライド、アルコキサイド、アリールオキサイド、ヒドロカルビル、および置換ヒドロカルビル基からえらばれた部

分である；ただしQハライドは1個以下である。

本発明の触媒の製造に特に有用なホウ素含有第2成分は次の一般式によつて表わすことができる。



ただしLは中性塩基であり； $[L-H]^+$ はブレンstead酸であり；Bは原子価3の状態のホウ素であり；そしてQは前記定義のとおりである。

本発明の改良触媒の製造に第2成分として使用しうるホウ素化合物の例は次のとおりであるが、これらに限定されない：

トリアルキル置換アンモニウム塩たとえばトリエチルアンモニウムテトラフエニルポレート、トリプロピルアンモニウムテトラフエニルポレート、トリ( n-ブチル)アンモニウムテトラフエニルポレート、トリメチルアンモニウムテトラ(ロ-トリルポレート)、トリブチルアンモニウム

スホニウムテトラフエニルポレートなど；も好適である。

上記リストは全部をあげたものではなく、有用であるその他のホウ素化合物および他の金属またはメタロイドを有用な成分が上記の一般式と例から当業者にとつて容易に明らかになるであろう。

一般に、そして上記の第1成分の大部分が上記の第2成分の大部分と組合せられて活性なオレフィン重合触媒を生じるけれども、第1成分から始めに生成した金属カチオンまたはそれらの分解生成物が比較的安定な触媒であるということが連続重合操作にとつて重要である。またアンモニウム塩を使用する場合、第2化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。更に、第2成分の酸性度が第1成分に対して十分であつて、必要なプロトン移動を促進させることも重要である。逆に、金属錯体の塩基性度も必要なプロトン移動を促進するに十分でなければ

ムテトラキス-ベンタフルオロフェニルポレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス-2,4-ジメチルフェニルポレート、トリブチルアンモニウムテトラキス-3,5-ジメチルフェニルポレート、トリエチルアンモニウムテトラキス-(3,5-ジ-トリフルオロメチルフェニル)ポレートなど。また、N,N-ジアルキルアニリニウム塩たとえばN,N-ジエチルアニリニウムテトラフエニルポレート、N,N-2,4,6-ベンタメチルアニリニウムテトラフエニルポレートなど；ジアルキルアンモニウム塩たとえばジ-(i-ブロピル)アンモニウムテトラキスベンタフルオロフェニルポレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフエニルポレートなど；およびトリアリールホスホニウム塩たとえばトリフエニルホスホニウムテトラフエニルポレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス-ベンタフルオロフェニルポレート、トリ(ジメチルフェニル)ホ

ならない。若干のメタローセン(非金属性)化合物はブレンstead酸以外のすべてとの反応に対して耐性があり、従つて第2成分のすべてと本発明の触媒を形成する第1成分として好適ではない。最も好ましいモノシクロベンタジエニル金属化合物は水溶液によつて加水分解しうる化合物である。

本発明の触媒を製造するための第1(金属含有)成分と第2成分との組合せに因して、活性触媒製造の製造のために組合せられるこれら2成分はアニオン断片とくにアリール基または弗素もしくは水素原子が金属カチオンに移動して触媒的に不活性な種を形成するのを避けるようにえらばるべきであることに注目すべきである。これは、シクロベンタジエニル炭素上の置換分ならびにアニオンの芳香族炭素塩上の置換分から生ずる立体障害によつて行なうことができる。従つてパーキドロカルビル置換シクロベンタジ

エニル基を含む第1成分は非置換シクロペンタジエニル基を第1成分がなしうるよりも広い範囲の第2成分と共に有効に使用することができる。然しながら、シクロペンタジエニル基上の置換分の種と大きさが減少するにつれて、劣化に対してより耐性のあるアニオンを含む第2成分たとえばフェニル環のオルソ位に置換分をもつものを用いてより有効な触媒がえられる。アニオンを劣化に対してより耐性にする別の手段はアニオン中のフッ素置換基特に完全弗素置換基によつて与えられる。弗素置換安定性アニオンは次いでより広い範囲の第1成分と共に使用することができる。

一般に、触媒は約-100℃～約300℃の範囲内の温度において好適な溶媒中で上記2成分を混合することによって製造される。この触媒を使用して2～約18個の炭素原子をもつローオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーおよび/または4～約18個の炭素原子をも

も、触媒成分は水分と酸素の双方に敏感であり、不活性雰囲気（たとえば窒素、アルゴンまたはヘリウム）中で取扱い及び搬送すべきである。

上記のように、本発明の改良触媒は好ましくは好適な不活性非プロトン性溶媒もしくは希釈剤中で製造される。好適な溶媒または希釈剤としてオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において溶媒として有用であるとの知られている従来技術に周知のすべての溶媒をあげることができる。然し好適な溶媒として次のものをあげることができるが、必ずしもこれらに限定されない：直鎖または枝分かれ鎖の炭化水素たとえばイソブタン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど；環状および脂環状炭化水素たとえばシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘプタンなど；ならびに芳香族およびアルキル置換芳香族化

フジオレフィンを単独でまたは組合せにおいて重合させることができる。この触媒はまたローオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを他の不飽和モノマーと組合せて重合させるためにも使用することができる。好ましい触媒において、この触媒はビニル芳香族モノマーとビニル芳香族モノマー以外のオレフィンとのコポリマーとくにステレンとエチレンまたはプロピレンとのコポリマーを製造するのに使用される。一般に、重合は当業技術において周知の条件において行なうことができる。触媒成分を重合プロセスに直接に添加し、そして好適な溶媒または希釈剤（凝縮モノマーを含む）を重合プロセス中に使用するならば、触媒系はその場で生成するがもちろん理解されるであろう。然しながら、触媒はこれを重合工程に加える前に好適な溶媒中別の工程で製造するのが好ましい。触媒は発火性の種を含んではならないけれど

合物たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなど。好適な溶媒はまた液状オレフィン類をも包含する。これらはモノマーまたはコモノマーとしても働き、例としてエチレン、プロピレン、ブタジエン、シクロペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1,4-ヘキサジエン、1-オクタン、1-デセン、ステレンなどがあげられる。

特定の理論によつて拘束されることを被しないけれども、本発明の改良触媒の製造に使用する2成分を好適な溶媒または希釈剤中で混合するとき、第2成分（酸性部分）のカチオンの一部または全部は第1成分の置換基(X)の1つと結合する。その結果として、中性化合物XHが放出され、この中性化合物は溶液中にとどまるか、あるいはガスとして放出される。この点に関して、第1成分中のXがハイドライドであるならば水素ガスが発生することに注目すべき

である。同様に、Xがメチル基であるならば、メタンがガスとして発生する。Xがアルコキサイドであるならば、アルコールが生成する。

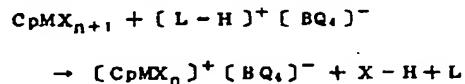
特定の理論に拘束されることを挙げないけれども、第1成分の置換基が放出されると、触媒製造に使用する第2成分中に始めから含まれている非配位性のアニオンは第1成分から生成する金属カチオンまたはその分解生成物の電荷を均衡させる。この金属カチオンおよび非配位性アニオンは、触媒が1種またはそれ以上のオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーの単独と成りは1種またはそれ以上の他のモノマーまたは別の中性ルイス塩基と接触せしめられるまで、結合されたままでいる。上記の如く、第2成分中に含まれるアニオンはモノマーによる迅速な置換を可能にして重合を促進するに十分に可動性でなければならない。

る。

上述の如く、上記のほとんどの第1成分は上記の第2成分と混合して活性触媒とくに活性重合触媒を生成する。然しながら、実際の活性触媒種はその分離とその後の確認を可能にするように十分に安定であるとは必ずしも限らない。その上、および生成する初期金属カチオンの多くは比較的安定であるけれども、初期に生成する金属カチオンは多くの場合分解して1種またはそれ以上の他の触媒的に活性な種になる。

一般に、本発明による触媒はアルミニウムまたはマグネシウム基材の化合物のような共触媒を含むチグラー・ナツタ触媒により生成するポリマー中に一般に見出される痕跡量の金属を含まないポリマー生成物を生成するようにえらばれる。本発明の触媒により生成するポリマーは、金属アルキル(たとえばアルミニウムアルキル)またはアルミニ

本発明の触媒を製造する際に起る化学反応は、好ましいホウ素含有化合物を第2成分として使用するとき、下記に示す一般式を参照することによつて扱わすことができる。



[式中のCp、M、X、nおよびQは前記の意味をもつ。]

一般に、上記反応式中の生成物等に金属カチオンの安定性および生成速度は、触媒の選択、えらばれた[L-H]<sup>+</sup>の酸性度、特定のL、アニオン、反応完了時の温度、およびえらばれた金属の特定のモノシクロペンタジエニル誘導体に応じて変化する。一般に、始めに生成するイオン対は活性重合触媒であり、α-オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーのいづれか単独または他のモノマーとの組合せを重合させる。然しながら、ある場合には、始めの金属カチオンは分解して活性重合触媒を生じ

キサンを含むより通常のチグラー・ナツタ型触媒により生成するポリマーよりも広い範囲の用途をもつ。この触媒は均一触媒として又は好適な担体(たとえばアルミナまたはシリカ)に担持させた触媒として使用することができる。

本発明の最も好ましい触媒において、Cpはペンタメチルシクロペンタジエンであり、Mはチタンまたはジルコニウムであり、nは2であり、XはC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>アルキルまたはアルコキサイドであり、Aはテトラキス・ペンタフルオロエニルポレートである。

更に好ましい触媒において、触媒は1種またはそれ以上のC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>α-オレフィン特にエチレンまたはプロピレン、最も好ましくはエチレンを0℃~200℃好ましくは25℃~100℃の範囲の温度において、大気圧~1000psig(7MPa)好ましくは1.5~500psig(0.1~3.5MPa)の範囲の圧力で重合させるのに使用される。本

発明の最も好ましい態様において、触媒はエチレンを均一重合させるために又はエチレンと  $C_3 \sim C_8$  α-オレフィン(ステレンを包含する)と共に重合させてコポリマーを作るために使用される。この好ましい態様および最も好ましい態様の反対において、モノマーは約1～約60分の範囲の通常の保持時間のあいだ重合条件に保持され、触媒はモノマー1モル当たり約  $10^{-7}$  ～約  $10^{-1}$  モルの範囲の濃度で使用される。

#### 〔実施例〕

以上のとおり本発明を広く述べてきたが、本発明は下記の実施例を参照することによって更にお明らかになるであろう。然しながら、これらの実施例は本発明を具体的に説明するためにのみ提示するものであつて、本発明を限定するものと解すべきではない。

#### 実施例1

で構つた。固体の  $[(HNEt_2)_2^+ [B(C_6F_5)_4]^-$  を室温で加え、溶液が黄色に変つたことを観察した。20分後に溶液は黒色であり、ポリエチレンの沈殿が観察された。1時間後に、ポリマーをメタノールで沈殿させ、収集し、メタノールで洗浄し、真空下で一夜乾燥し、0.49%のポリマーを得た。

#### 実施例2

ベンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメチルおよびトリエチルアンモニウムテトラキス・ベンタフルオロフェニルポレート

ベンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメチルおよびトリエチルアンモニウム・ベンタフルオロフェニルポレートを使用して実施例1の反応条件を実験的にくりかえした。反応はトルエン中で約10時間室温において続いた。メタンガスおよびアンモニアの副生物が観察された。約

ベンタメチルシクロペンタジエニルチタンインプロポキサイドジメチルおよびトリエチルアンモニウムテトラキス・ベンタフルオロフェニルポレート

室温の乾燥ボックスにおいて、3.3gのベンタメチルシクロペンタジエニルチタンインプロポキサイドジメチル  $[CpTi(O-i-Pr)_2Me_2]$  (0.12ミリモル)を1mlのベンゼンと混合し、生成溶液をピベットで25.0mlの3ツ口フラスコに入れた。栓、真空ライン用のアダプタ、および固体添加ロートを取付けた。添加ロートに8.0ml(0.10ミリモル)のトリエチルアンモニウムテトラキス・ベンタフルオロフェニルポレート  $[(HNEt_2)_2^+ [B(C_6F_5)_4]^-$  を充てんした。添加ロートに栓をして装置を真空ラインに取付けた。ベンゼンを真空下にフラスコから除き、7.5mlの新しいベンゼンを真空下-78℃のフラスコに留出させた。室温に加温後、溶液を1気圧(0.1 MPa)のエチレン

45℃に1時間加熱後、溶液を真空下で除去し黒色固体を得た。この固体を石油エーテルで3回洗浄し、減圧下に乾燥した。回収した生成物は所望のベンタメチルシクロペンタジエニル・チタンジメチルテトラキス・ベンタフルオロフェニルポレートであると確信された。このものは周知のナグラー・ナツタ重合条件下でオレフィンを重合させるのに使用することができる。

#### 実施例3

(1-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- $\beta$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジメチルおよびトリエチルアンモニウムテトラキス・ベンタフルオロフェニルポレート

2.5mlフラスコに27.5mlの(1-ブチルアミド)(ジメチル)( $\beta$ -テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタンジクロライド(0.75ミリモル)を充てんし、

これに小さいフリットガラスを取付けた。このフリットを真空にし、15 mlのジエチルエーテルをフラスコに真空で移した。-78°Cにおいて、11 mlのMeLi(ヘキサン中1.4 M, 1.54ミリモル, 20.5当量)を注射器を使用してサイドアーム・バルブから添加した。調整変化は観察されなかつた。5分後に内容物を取り出し、溶液を室温に加温した。1時間後、この溶液は暗緑色で不透明であつた。ジエチルエーテルを追出して10 mlのヘキサンで置换した。この溶液を25°Cで10分間攪拌してから戻した。固体を約2 mlにまで減少させ、溶液を-78°Cに冷却し、フリット冷却フリップから暗オリーブ色の固体を集めた。減圧下に30分間乾燥した後に、固体の(1-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジメチルを充てんした。このフラスコに栓、真空ラインアダプターおよび固体添加ポートを取付けた。この添加ポートに77 mVの[ $\text{HNEt}_3$ ]<sup>+</sup>[ $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ]<sup>-</sup>を充てんし、栓をした。このフラスコを真空にし、50 mlのベンゼンを固体上に留出させた。この溶液を25°Cに加温し、1気圧(0.1 MPa)のエチレンで撹つた。次いで固体[ $\text{HNEt}_3$ ]<sup>+</sup>[ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ]<sup>-</sup>を加え、黄色溶液を得た。1時間後、粘稠黄色溶液は依然としてエチレンを吸収しつつあつた。生成するゼラチン状混合物をメタノールで急冷して白色沈殿を得た。この沈殿を戻し、メタノールで2回洗浄し、真空乾燥して0.56 gのポリエチレンを得た。

重合

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)8月16日

【公開番号】特開平3-139504

【公開日】平成3年(1991)6月13日

【年通号数】公開特許公報3-1396

【出願番号】特願平2-242861

【国際特許分類第5版】

C08F	4/64	MFA	9053-4J
// C07F	7/00	A	8018-4H
	7/28	F	8018-4H
C08F	10/00	MFG	9053-4J
	36/00		
	38/00	MPR	8416-4J

## 手続補正書

平成6年2月28日

特許庁長官 麻生 法殿

## 1. 事件の表示

平成2年特許願第242861号

## 2. 発明の名称

金属結合化合物、その製造法および使用法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

## 4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号 赤坂六成ビル  
(電話3682-7161)

氏名 井理士 (7175) 齊藤 武彦



## 5. 補正により増加する請求項の数 なし

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄



## 7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書(以下同じ)10頁5~6行の「周期律表 ~ の金属」を「チタンまたはジルコニウム」と補正する。
- (3) 10頁9行の「ジャーミル」を「ゲルミル(germanium)」と補正する。
- (4) 10頁13~14行の「、および ~ リガンド」を削除する。

(5) 11頁3行の「ブレンステッド酸塩」を「ブロンステッド酸塩(Bronsted acid salt)」と補正する。

(6) 12頁2行~3行の「元素の ~ 金属」を「チタンまたはジルコニウム」と補正する。

(7) 12頁6行の「ブレンステッド」を「ブロンステッド」と補正する。

(8) 17頁5~9行の「例は ~ 金属化合物の」を「好適な」と補正する。

(9) 17頁14行~18頁6行の「シクロペンタジエニル ~ メチル」を削除する。

(10) 18頁10~12行の「ベンタメチル ~ ジクロライド」を削除する。

(11) 18頁15行から19頁1行の「シクロペン ~ プロポキサイド」を削除する。

(12) 19頁3行の「エタンジイル」を「エタンジイルジルコニウム」と補正する。

(13) 20頁15行および22頁7行の「ブレンステッド」を「ブロンステッド」と補正する。

(14) 21頁4~5行の「第3 ~ 系列」を「チタンまたはジルコニウム」と補正する。

(15) 40頁末行の後に次の文を挿入する。

「実施例4-12

2 Lのステンレス鋼製はん反応器に1 Lの混合C<sub>6</sub>、アルカン浴液を、次いで表1に同定される過量のコモノマーを新たに、反応器を過温に加热し、次いでエチレンで加压した。水素を用いた場合は次いで7.5 mlの供給容器から反応器へ供給させた。数分後、トルエン浴液中の触媒と共触媒の混合物を転移配管を通して反応器に加え、次いで5 mlのトルエンで転移配管を洗った。反応器を開けてメタノールと抗酸化剤を加えて反応を停止した。ポリマーを減圧下に一定量まで乾燥した。結果を表1に示す。用いたのは次の触媒と共触媒である。

## 柱一様

I. (タートブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-カ<sup>+</sup>-シクロペンタジエニル)シランチタンジメチル

## II. (タートブチルアミド) ヴメチル(テトラメチルカーボンクロベンタジエニル) シランジルコニウムメチル

## 共触媒

A. ヴメチルアニニウム テトラキスバーフルオロフェニルボレート  
 B. トリエチルアンモニウム テトラキスバーフルオロフェニルボレート  
 C. トリエチルアンモニウム メチルトリスバーフルオロフェニルボレート  
 D. トリエチルアンモニウム アリルトリスバーフルオロフェニルボレート  
 E. トリエチルアンモニウム ローブルトリスバーフルオロフェニルボレート  
 F. トリエチルアンモニウム ベンジルトリスバーフルオロフェニルボレート

結果は表Iに含まれる。

## 特許請求の範囲

1. 次式  $C_pMX^nA^-$ 

(式中、 $C_p$ は任意に置換分を介してMに共有結合する、單一のカーボンクロベンタジエニルまたは $n^+$ 一置換シクロベンタジエニル基であり；

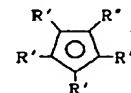
Mは該シクロベンタジエニルまたは置換シクロベンタジエニル基にカーボン基で結合するチタンまたはジルコニウムであり；

Xはそれぞれの場合にハイドライドであるか又は20個までの非水素原子をもつ、ハロ、アルキル、アリール、シリル、ゲルミル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、シロキシ、およびそれらの組合せから選ばれた部分であるか、又は所望により1つのXは $C_p$ と一緒にMと20個までの非水素原子の

全員含有環を形成し；

 $n$ は1または2であり；そして $A^-$ はプロンステッド酸塩の非配位性の相溶性アニオンである】

に相当するモノシクロベンタジエニルまたは置換モノシクロベンタジエニル全員含有環化合物。

2.  $C_p$ 式

( $R'$ はそれぞれの場合に水素であるか又は20個までの非水素原子をもつ、ハロゲン、アルキル、アリール、ハロアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、シリル基およびそれらの組合せからえらばれた部分であるか、又は2個またはそれ以上のR'基は一緒に総合環系を形成し；

$R'$ はR'であるか又はMに共有結合する式-Z-Y-（但しZは硫素、ホウ素、または元素の周期律表の第14族の一旦を含む2価の部分であり；Yは酸素、リン、酸素または硫黄を含む、該金属に共有結合する結合基であり、又

\*

表 I

実施例	触媒 ( $\mu\text{mol}$ )	共触媒 ( $\mu\text{mol}$ )	温度 (°C)	$\Delta H_i$ (KPa)	$C_4H_8$ (MPa)	コモノマー (g)	時間 (分)	ポリマー (g)	$M_w$ ( $\times 10^4$ )	$M_w/M_n$
4	I (1.25)	B (5.0)	80	340	3.2	Pt <sup>+</sup> (100)	5	111.5 <sup>a</sup>	125	3.2
5	II (1.25)	"	"	"	"	"	3	78.1 <sup>a</sup>	55	2.7
6	I (1.25)	C (1.25)	"	"	"	"	5	105.5 <sup>a</sup>	124	3.1
7	I (5.0)	D (5.0)	130	0	"	o <sub>c</sub> <sup>+</sup> (179)	10	19.4		
8	"	"	"	0	"	o <sub>c</sub> <sup>+</sup> (36)	10	84.4		
9	"	E (5.0)	130	0	"	o <sub>c</sub> <sup>+</sup> (36)	10	9.4		
10	"	"	80	0	"	o <sub>c</sub> <sup>+</sup> (179)	5	144.3		
11	"	F (5.0)	130	0	"	o <sub>c</sub> <sup>+</sup> (179)	5	14.6		
12	I (10.0)	C (10.0)	160	0	"	o <sub>c</sub> <sup>+</sup> (36)	10	15.6		
13	I (6.0)	D (6.0)	80	1400	1.7	s <sub>t</sub> <sup>+</sup> (455)	20	65.9 <sup>g</sup>		

a. プロピレン

b. ポリマー中35.5モル%プロピレン

c. ポリマー中2.6モル%プロピレン

d. ポリマー中35.9モル%プロピレン

e. 1-オクテン

f. スチレン

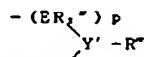
g. 38.4モル%スチレン、ポリマーメルトイソイデックス=3.17 (190 °C, マイクロメルト法)

は所定によりZとYは一緒にになって総合環系を形成する)の基である)に相当する請求項1記載の化合物。

3. R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> がメチルである請求項2記載の化合物。

4. R<sup>1</sup> がMに共有結合する式-Z-Y- (但しZ及びYは請求項2に定義される通りである)の基である請求項2記載の化合物。

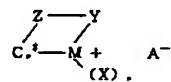
5. R<sup>1</sup> が



[Eはそれぞれの場合に炭素、ケイ素またはゲルマニウムであり; pは1~4の整数であり; Y'は炭素またはリンであり; R'はそれぞれの場合に10個までの炭素またはケイ素原子をもつアルキル、アリール、シリルまたはそれらの組合せである]

である請求項4記載の化合物。

6. 式



[Mはジルコニウムまたはチタンであり;

C<sub>2</sub><sup>+</sup>はMにn<sup>1</sup>結合様式で結合したシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり;

ZはSiR<sup>1</sup>、CR<sup>1</sup>、SIR<sup>1</sup>、SIR<sup>1</sup>、CR<sup>1</sup>、CR<sup>1</sup>、C<sup>1</sup>R<sup>1</sup>、CR<sup>1</sup>、SIR<sup>1</sup>、またはGeR<sup>1</sup>、であり;

Yは式-N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>または-P(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub> (上記式中、R<sup>2</sup>はそれぞれの場合に水素であるか又は20個までの非水素原子をもつ、アルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール基およびそれらの組合せからえらばれた部分であり; R<sup>2</sup>はC<sub>1-11</sub>アルキルまたはC<sub>1-11</sub>アリールであるか、あるいは2個またはそれ以上のR<sup>2</sup>基または1個またはそれ以上のR<sup>2</sup>基

とR<sup>2</sup>は一緒にになって30個までの非水素原子の総合環系を形成する)に相当する窒素またはリン含有基であり;

Xはそれぞれの場合にハロ、または20個までの炭素のアルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ及びそれらの組合せから選ばれた部分であり;

nは1または2であり; そしてA<sup>1</sup>はプロンスティップ酸塩の非配位性の相対性アニオンである]

に相当する請求項5記載の化合物。

7. XがC<sub>1-11</sub>アルキルまたはアルコキシである請求項6記載の化合物。

8. Xがメチルまたはベンジルである請求項6記載の化合物。

9. R<sup>2</sup>が2である請求項1~6のいずれか1項記載の化合物。

10. A<sup>1</sup>が式: (BQ<sub>1</sub>)<sup>-</sup>

[式中、Bは原子価が3の状態のホウ素であり; そしてQ<sup>1</sup>はそれぞれの場合にハイドライド、または20個までの炭素のジアルキルアミド、ハイドロ、アルコキサイド、アリールオキサイド、ヒドロカルビルおよび置換ヒドロカルビル基から選ばれる部分であって但しQ<sup>1</sup>ハイドライドは1個以下である]に相当する請求項1~9のいずれか1項記載の化合物。

11. A<sup>1</sup>がテトラキス・ベンタフルオロフェニルボレートである請求項10記載の化合物。

12. C<sub>p</sub>MX<sub>2-p</sub> (C<sub>p</sub>、M、Xおよびn<sup>1</sup>は請求項1に定義したとおりである)に相当する第1成分を式(L-H)<sup>-</sup> (A) - (但しLは中性ルイス塩基であり、A<sup>1</sup>は請求項1に定義したとおりである)に相当する第2成分と、不活性非プロトン性溶媒中で接触させることを含むことを特徴とする請求項1記載化合物の製造法。

13. C<sub>p</sub>、X、n<sup>1</sup>及びA<sup>1</sup>が請求項2~11のいずれか1項に定義されたものである請求項12記載の方法。

14. 請求項1~11のいずれか1項記載の化合物または請求項12~13のいずれか1項記載の方法によって製造される化合物の付加重合触媒としての使用方法。

15. エチレンを單独重合するあるいはC<sub>1-11</sub>のα-オレフィンと共に重合させる

請求項14記載の使用方法。

16. エチレンをステレンと共重合させる請求項14記載の使用方法。

17. 触媒が粗体に支持されている請求項14記載の使用方法。